

УДК 543:423

## ПРИМЕНЕНИЕ МАЭС ДЛЯ АВТОМАТИЗАЦИИ ДУГОВОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА

*И.Е.Васильева, Е.В.Шабанова, И.Л.Васильев\**  
Институт геохимии им.А.П.Виноградова СО РАН  
664033, Иркутск, Фаворского, 1, А  
vasira@igc.irk.ru

*\*Институт динамики систем и теории управления СО РАН,  
664033, Иркутск, Лермонтова, 134*

Объединение возможностей многоканальной фотоэлектрической регистрации спектров с применением анализатора МАЭС и методов многомерного статистического анализа, реализованных в программном пакете SABPI, позволяет использовать их преимущества для учета спектральных и матричных эффектов при обработке спектров в методиках дугового атомно-эмиссионного анализа (АЭА) образцов разнообразного состава.

**Васильева Ирина Евгеньевна** – старший научный сотрудник ИГХ СО РАН, кандидат технических наук.

**Область научных интересов:** аналитическая химия, спектральные методы анализа

**Автор более 80 работ**

**Шабанова Елена Владимировна** – научный сотрудник ИГХ СО РАН, кандидат технических наук.

**Область научных интересов:** многоэлементные спектральные методы анализа, хеометрика

**Автор более 40 публикаций**

**Васильев Игорь Леонидович** – старший научный сотрудник ИДСТУ СО РАН, кандидат физико-математических наук.

**Автор более 30 работ**

### **Возможности и преимущества многоканальных спектрометров с анализатором МАЭС**

Сегодня в дуговой атомно-эмиссионной спектрометрии широко используют многоканальные спектрометры на основе твердотельных линейных и матричных детекторов изображения, в которых управление записью и обработка спектров обеспечиваются сопряженными с ними компьютерами. К спектральному оборудованию, которое соответствует современному мировому уровню развития техники, относятся разнообразные приборы, заменяющие кассету с фотопластинкой, в том числе анализаторы МАЭС ("ВМК-Оптоэлектроника", Новосибирск).

Конкурентоспособность дугового разряда при анализе твердых образцов общеизвестна. Она объясняется дешевизной и простотой обслуживания оборудования, возбуждением в низкотемпературной плазме разряда спектров большинства элементов Периодической таблицы, а также отсутствием необходимости переведения твердых проб в раствор, что обеспечивает экспрессность анализа. Количество наложений спектральных линий в спектрах дугового разряда при использовании анализаторов средней дисперсии значительно меньше, чем, например, в источнике индуктивно связанной плазмы.

Анализатор МАЭС с дуговым источником возбуждения спектра (среднечастотный генератор "Везувий") превращает спектрограф в спектро-

метр, обеспечивая запись широкого диапазона длин волн в спектрах исследуемых образцов. Программное обеспечение АТОМ включает базу данных из более 100 тысяч линий и обеспечивает их поиск в зарегистрированных спектрах. Таким образом, возможности анализатора МАЭС позволяют осуществить автоматизацию различных способов записи и обработки спектров, используемых как в количественных атомно-эмиссионных методиках, так и в прямом атомно-эмиссионном анализе образцов разнообразного состава с визуальной интерпретацией по способу появления - усиления линий, который более подробно рассматривается в статье.

### **Использование спектральной информации при визуальной расшифровке дуговых атомно-эмиссионных спектров**

Прямой атомно-эмиссионный анализ с дуговым разрядом и визуальной обработкой спектра, зарегистрированного на фотопластинку, позволяет одновременно определять макро-, микро- и следовые элементы из маленькой навески порошка, помещаемой в канал электрода или вдуваемой в разряд [1-4]. При определении 50-70 элементов для визуальной интерпретации или её компьютерного аналога необходима одновременная регистрация 500-700 спектральных линий. Преимущества анализатора МАЭС по сравнению с другими приборами аналогичного назначения при многоканальной записи дуговых атомно-эмиссионных спектров заключаются в наличии минимальных (около 1%) потерь спектральной информации за счет небольшого числа "плохих" диодов и незначительных (около 1%) потерь спектральной информации в "мертвых" зонах на стыках фотодиодных линеек в микросборках. Предполагаемое размещение фотодиодных линеек в шахматном порядке позволит преодолеть этот недостаток и регистрировать любое число спектральных линий и фон вблизи них.

Для расширения диапазона определяемых содержаний от  $10^{-6}$ - $10^{-4}$  % до 80-100 % масс. подбирается группа из 2-10 линий каждого анализа. Линии в группе характеризуются различными пределами обнаружения (PrO), степенью и потенциалом ионизации, чувствительностью. Пределы обнаружения элемента по различным линиям могут быть одинаковыми или отличаться друг от друга в тысячи раз, их значения оцениваются и корректируются по соответствующему набору текущих спектров стандартных образцов (СО) [5].

Известно, что аналитический сигнал или ин-

тенсивность линии на характеристической длине волны аналита зависит от: 1) его содержания в образце; 2) общего химического состава образца, т.е. содержаний макроэлементов; 3) присутствия интерферирующих элементов; 4) наличия молекулярных полос, например, молекулярных полос циана в спектрах угольной дуги, горящей на воздухе. Для каждого из перечисленных выше факторов разработаны свои способы учета влияния. Так как в прямом АЭА проба не подвергается какой-либо предварительной обработке, кроме измельчения, то в ее спектре наиболее ярко проявляются эффекты влияния процессов испарения вещества, переноса паров в плазме и возбуждения атомов на интенсивности фона и спектральных линий (неспектральные помехи), а также наложения мешающих линий элементов и молекулярных полос (спектральные помехи). Поэтому визуальная оценка аналитиком в спектре сигналов макроэлементов и интерферентов, от которых зависит интенсивность каждой линии аналита, является многомерным наблюдением. Теоретически рассчитать с удовлетворительной точностью степень влияния третьих элементов на интенсивность линий в спектрах новых проб не удастся [4]. Казалось бы, измеряя интенсивности линий макро- и микроэлементов в спектрах, зарегистрированных с помощью анализатора МАЭС и зная тип градуировочной функции, аналитик может найти ее численные параметры и рассчитать содержания элементов в спектрах новых образцов. Однако отсутствие математической модели визуальной обработки многомерных наблюдений не позволяет полноценно использовать получаемую при автоматическом сборе информацию для компьютерной обработки спектров. Эта проблема сдерживает автоматизацию прямых вариантов атомно-эмиссионного анализа по дуговым спектрам.

### **Программный пакет SABPI для выполнения дугового АЭА**

Общие вопросы построения математических моделей в многомерном статистическом анализе (МСА) и теории информации разработаны достаточно хорошо [6-13]. Однако условия применения МСА во многих предметных областях, включая АЭА, пока недостаточно определены. Поэтому для оптимального использования возможностей анализатора МАЭС потребовалась разработка методологических подходов с применением математического моделирования процессов получения и обработки аналитической информации на основе МСА.

Классический многомерный статистический анализ базируется на предположении, что данные рассматриваются как извлеченные из многомерного распределения. При использовании на практике методов МСА для вычисления содержания элементов в пробах проводится обучение на спектрах градуировочных образцов с известными содержаниями, набор которых рассматривается как обучающая выборка. Под обучением понимается оптимизация процесса обработки спектральной информации по параметрам качества результатов анализа, когда при вычислениях достигается минимум некоторого оценивающего функционала [11-14]. Обучающая выборка для автоматизированного АЭА является таблицей, которая содержит как независимые (содержания), так и зависимые признаки (аналитические параметры линий аналитов). На основе моделирования структуры спектральных данных разрабатываются принципы построения обучающих и тестовых наборов образцов [14]. Практическая применимость методов МСА оценивается по качеству обучения.

Нами как аналог способа визуальной интерпретации спектров разрабатывается программный пакет SABPI (System of Analytical Bases for Processing Images). Подобно визуальной обработке он решает классификационные и вычислительные задачи [14]. SABPI состоит из базы знаний, базы данных и вычислительных модулей. Базы обмениваются между собой исходной информацией и дополняются фактами и информацией, получаемыми при функционировании вычислительных модулей. База знаний содержит алгоритмы: построения иерархии аналитических длин волн; поиска и идентификации линий; варианты расчетов аналитического параметра (АП) и типов градуировки, хеометрические способы их выбора. База данных включает экспериментальные факты: таблицу длин волн элементов; таблицу содержаний элементов в стандартных образцах (СО) и контрольных пробах (КП); зарегистрированные спектры СО, КП и проб; метрологические требования к качеству результатов анализа.

При разработке автоматизированных методов АЭА в вычислительных модулях обрабатывают информацию из спектров обучающего и тестового наборов градуировочных образцов. Структура зависимых и независимых признаков в таблицах данных моделируется для выбора: 1) аналитической линии или их группы для каждого аналита; 2) способа учета фона и расчета интенсивности или аналитического параметра для каждой линии; 3) типа градуировочной зависи-

мости без учета или с учетом матричного влияния для каждого аналита или их группы. Для поиска оптимальных условий проведения анализа и обработки спектров используются хеометрические способы, разработанные на основе ранговых критериев качества решения конкретной задачи [15].

Если качество обучения не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к результатам анализа, проводится дообучение, т.е. выполняется итерационный цикл решения перечисленных вычислительных и классификационных задач после уточнения структуры таблицы экспериментальных данных [14]. При соответствии качества полученных для тестовой выборки результатов требуемым вычисляются результаты анализа текущей проб партии. Они выдаются заказчику, если выполняются условия качества, предъявляемые внутренним оперативным контролем.

### **Многомерный статистический анализ данных в моделях обработки дуговых атомно-эмиссионных спектров**

*Измерение аналитических сигналов с помощью анализатора МАЭС*

Высокая квантовая эффективность при большом числе накоплений и устойчивость к блужданию обеспечивают при регистрации длительных экспозиций высокую прецизионность измерений интенсивности, необходимую для достижения низких пределов обнаружения аналитов. В прямом АЭА для снижения влияния спектральных помех на линии аналитов используют входную щель шириной 7-13 мкм. Это оптимально при линейном размере зерна фотоэмульсии 5-7 мкм для способа появления-усиления спектральных линий. Существенным ограничением анализатора МАЭС является ухудшение разрешения близко расположенных линий по сравнению с регистрацией спектра на фотопластинку, так как линейный размер фотодиода составляет 12,5 мкм. Использование щели шириной более 15 мкм для полихроматоров с обратной дисперсией более 0,6 нм/мм приводит к ухудшению разрешения линий, длины волн которых отличаются менее, чем на 0,025 нм (т.е. на 2 фотодиода). Для таких линий сдвиг спектра относительно неподвижного детектора оказывает значительное влияние на регистрируемую интенсивность [16, 17]. Поэтому корректировки измеряемых сигналов из-за ухудшения разрешения необходимы чаще, чем в фотографическом методе.

Сопровождающее анализатор МАЭС программное обеспечение АТОМ позволяет рассчи-

тать для каждой линии большое число вариантов АП, задавая различные способы учета фона и вычисления интенсивности спектрального сигнала. В зависимости от ширины контура линии, наличия спектральных помех и интенсивности окружающего фона в расчет аналитического параметра линии может быть вовлечено различное количество фотодиодных ячеек (пикселей). Однако при выполнении анализа в диалоговом окне "Поиск пиков" необходимо указать только один вариант. Так как четкие рекомендации для расчета наилучшего варианта АП любой спектральной линии отсутствуют, проблема его выбора является важной в практике анализа.

#### *Выбор способов учета фона и расчета интенсивности*

Многоканальная регистрация спектра позволяет выполнять различные способы коррекции фона и вычислять, кроме пиковых, интегральные аналитические параметры. Для автоматизированной обработки атомно-эмиссионных спектров на основе теории информации была обоснована и сконструирована модель аналитического параметра спектральной линии [15, 17]. Составление списка сравниваемых вариантов АП для каждой линии макро- или микроэлемента начинается с изучения их спектрального окружения. В программе АТОМ для каждой линии выполняется расчет всех вариантов АП. Далее таблица данных переносится в модуль программного пакета SABPI, где вычисляются статистические характеристики каждого варианта АП. Хемометрический способ выбора оптимального АП из любого числа заданных вариантов основан на том,

что, исходя из аналитического смысла, наилучший АП спектральной линии должен одновременно характеризоваться максимальным значением для среднего арифметического, наилучшей прецизионностью и наименьшей скошенностью для всех обрабатываемых спектров. В работах [15-19] показано, что для одиночных спектральных линий симметричной формы, которые не имеют наложений линий мешающих элементов, прецизионность интегральных АП лучше по сравнению с пиковыми. В случаях частичного перекрытия спектральных линий наилучший учет наложений обеспечивают пиковые АП [17-20].

Модель АП и хемометрический способ выбора были использованы при разработке автоматизированных методик прямого АЭА и химико-АЭА определения примесей в кварце и кристаллическом кремнии [21]; золота и платины в нерастворимом углеродистом веществе из черносланцевых пород [22]; натрия и калия в кристаллах фторида бария [23] и др. Найденные оптимальные варианты АП рассчитываются при обработке всех зарегистрированных спектров, используются для вычисления градуировочных зависимостей и результатов анализа. Обработка спектров, полученных на спектрографе ДФС-458 с использованием наилучшего АП, обеспечивает хорошее качество результатов, повышая экспрессность анализов. Одним из примеров удовлетворительной точности определений при использовании хемометрического способа выбора наилучшего АП является сравнение с принятыми опорными значениями результатов измерения массовых долей примесей в кварце и кристаллическом кремнии (см. табл.).

**Таблица**

Результаты определения примесей ( $10^{-4}$  %) по методике прямого АЭА [21] в стандартных образцах природного кварцита Кв-1, кристаллического кремния № 6106-56 и обогащенной кварцевой крупки IOTA st

| Элемент | Кв-1               |                | № 6106-56          |                | IOTA st            |                       |
|---------|--------------------|----------------|--------------------|----------------|--------------------|-----------------------|
|         | Найдено ( $n=10$ ) | Аттестовано    | Найдено ( $n=10$ ) | Аттестовано    | Найдено ( $n=10$ ) | Среднее (UNIMIN, USA) |
| Al      | $71 \pm 15$        |                | $1400 \pm 15$      | $1414 \pm 88$  | $15,3 \pm 2,7$     | 15,2                  |
| Ca      | $28 \pm 7$         |                | $145 \pm 53$       | $104 \pm 6$    | $< 3$              | 0,4                   |
| Cr      | $35 \pm 9$         | $35 \pm 3$     | $20 \pm 2$         | $31 \pm 4$     | $< 0,7$            | $< 0,05$              |
| Cu      | $5,5 \pm 0,8$      | $6,5 \pm 0,5$  | $295 \pm 4$        | $311 \pm 30$   | $0,06 \pm 0,02$    | $< 0,05$              |
| Fe      | $3240 \pm 220$     | $3220 \pm 140$ | $3560 \pm 200$     | $3188 \pm 165$ | $0,33 \pm 0,9$     | 0,3                   |
| Mg      | $4,7 \pm 1,1$      |                | $18 \pm 2$         |                | $0,1 \pm 0,04$     | 0,1                   |
| Mn      | $15,0 \pm 2,7$     | $15,5 \pm 2,3$ | $101 \pm 14$       | $104 \pm 7$    | $0,12 \pm 0,05$    | 0,08                  |
| Ni      | $5,6 \pm 1,0$      | $5,6 \pm 0,8$  | $14,7 \pm 0,2$     |                | $< 0,7$            | $< 0,05$              |
| Ti      | $10,5 \pm 1,4$     | $12,0 \pm 2,4$ | $294 \pm 29$       | $289 \pm 13$   | $1,4 \pm 0,2$      | 1,4                   |
| V       | $< 0,3$            |                | $17,4 \pm 0,3$     | $17 \pm 3$     | $< 0,7$            | $< 0,02$              |
| Zr      | $0,8 \pm 0,2$      |                | $17,0 \pm 0,3$     | $17 \pm 1$     | $0,5 \pm 0,1$      | 0,4                   |
| B       | $2,3 \pm 0,6$      |                | $22 \pm 2$         | $19 \pm 5$     | $< 0,3$            | 0,08                  |

### Выбор градуировочной зависимости

Для линий, имеющих близко расположенные спектральные помехи, необходимо использовать специальные способы коррекции аналитических сигналов и/или многомерную градуировку [24, 25]. Как указывалось выше, спектрометры с анализатором МАЭС вносят минимальные случайные погрешности при измерении аналитических сигналов. Поэтому главными причинами изменения интенсивности для одного и того же содержания аналита являются, в основном, матричные (неспектральные) и интерференционные (спектральные) эффекты, которые проявляются как систематическая погрешность в аналитических результатах. Поэтому перспективы использования МАЭС для анализа образцов с различным химическим составом по единому градуировочному графику связаны с разработкой  $n$ -мерных регрессионных моделей.

В программном обеспечении АТОМ реализованы только одномерные градуировки при аппроксимации регрессий методом наименьших квадратов (МНК) при использовании метода "jack-knife" [7]. В программном пакете SABPI вычислительный модуль построения градуировочных зависимостей и подсчета содержаний в образцах выполняет как линейные (первой степени – МНК-1 и метод регрессии на главных компонентах – РГК [9]), так и нелинейные (второй степени – МНК-2 и нейросеть – НС [26]) градуировки. Аппроксимация экспериментальных данных с помощью РГК требует большого количества образцов, в которых определены содержания всех участвующих в расчете элементов, и в таблице данных должны отсутствовать пустые клетки. Ограничением РГК является хорошее описание только линейных связей. Нейросетевая обработка не накладывает столь жестких требований к заполнению таблицы данных. Используемая в пакете нейросеть [26] реализует нелинейную многомерную регрессию с регулируемой гладкостью. В качестве интерполирующего используется один из вариантов многомерных представлений в виде интегралов Фурье с заменой интегралов конечными суммами. При оптимизации используется метод быстрого вычисления многомерных градиентов (метод множителей Лагранжа) и метод сопряженных градиентов.

Для оценки доли вклада систематической погрешности в аналитический результат при определении содержания аналита в образцах обучающей выборки используется размах относительной систематической погрешности (ОСП) результатов определения аналита в обучающей выбор-

ке на интервале  $\Delta C_{train}$  [15, 17]. В этой интерпретации размах ОСП ( $\Delta R_{train}$ ) является характеристикой влияния различий химического состава образцов и зависит от структуры таблицы данных обучающей выборки. Предсказательную способность градуировки дополнительно можно оценить по данным тестовой выборки, описываемой величинами  $\Delta C_{test}$  и  $\Delta R_{test}$ . Сопоставление различных  $n$ -мерных градуировочных моделей проводится на одних и тех же обучающей и тестирующей выборках. С позиций оптимизации методики по параметрам качества результатов предложен ранговый критерий выбора градуировочной модели, которая наиболее адекватно описывает аналитические процессы [15, 17], или набора градуировок с неразличимыми свойствами [27].

Сравнение градуировочных моделей различной размерности с помощью ранжирования размахов ОСП обучающей и тестовой выборок, а также их суммы показано на рис. 1 при определении золота в нерастворимом углеродистом веществе (НУВ) [22]. Для градуировки МНК-2 по линии золота 267,59 нм наблюдаются минимальные ранговые оценки. Эта градуировка оказывается наилучшей, так как в калибровочных образцах и образцах НУВ содержание углерода составляет более 50 % масс. Его влияние на интенсивность линий можно сравнить с эффектом буферирования проб графитовым порошком в методиках количественного АЭА. Матричное влияние углерода при прямом анализе НУВ обеспечивает хорошее качество результатов даже при градуировке и расчете содержаний только по одной линии аналита.

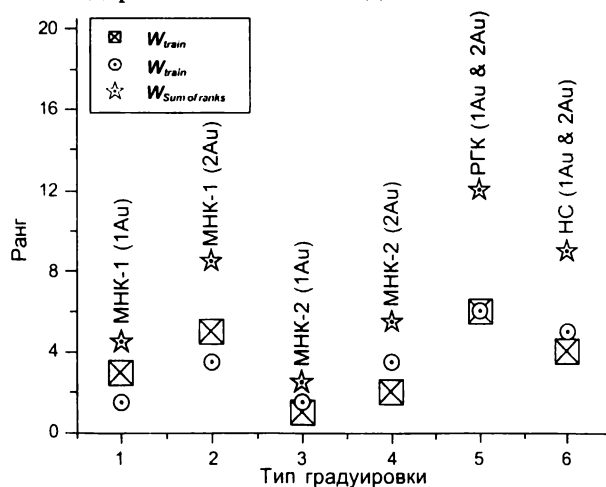
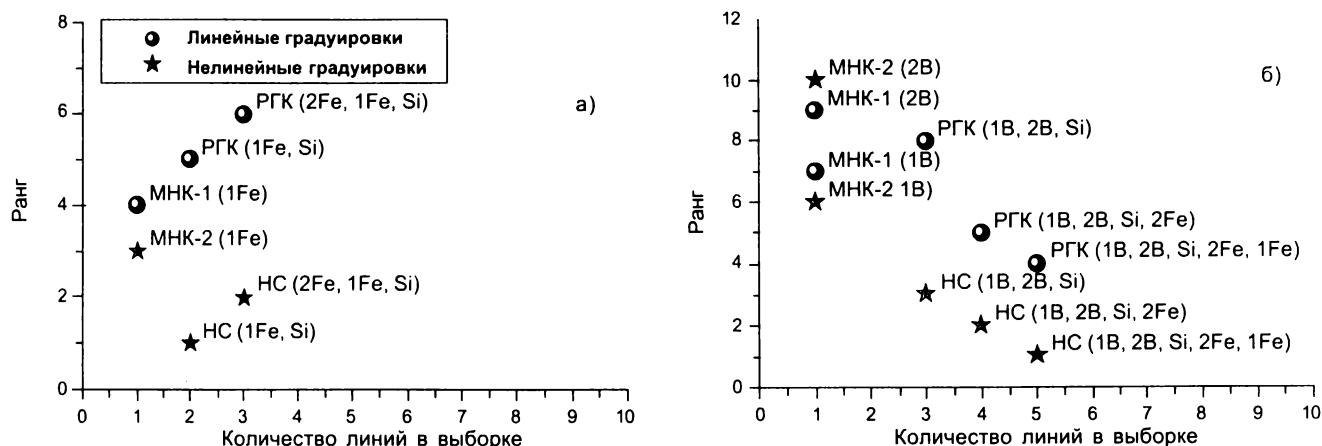


Рис. 1. Ранги градуировок при определении золота в НУВ [22]:  $W_{train}$  – ранг обучающей выборки,  $W_{test}$  – ранг тестовой выборки,  $W_{sum\ of\ ranks}$  – сумма рангов. В скобках приведены аналитические линии, участвующие в градуировках: 1Au – Au 267,59 нм; 2Au – Au 242,795 нм

Рис. 2 иллюстрирует сравнение рангов  $n$ -мерных градуировок для обучающих выборок и их зависимость от структуры данных при определе-

нии железа (а) и бора (б) в кварце и кристаллическом кремнии (методика прямого АЭА [21]). Для определения железа в интервале содержаний 0,0005-1 % оказывается наилучшей градуировка НС (1Fe, Si), учитывающая матричное влияние элемента-основы кремния. При определении бора в концентрационном диапазоне 0,0001-0,006 % многомерные нелинейные градуировочные модели оказываются наиболее эффективными при обработке дуговых спектров твердых об-

разцов, если структура экспериментальных данных включает линии аналита (1В и 2В); линии макроэлементов (1Fe и Si), отражающие матричные эффекты; линию (2Fe), которая является аналогом интерферирующей линии мешающего элемента. Применение многомерных градуировок в прямом АЭА оказывается предпочтительным по сравнению с градуировками, которые не могут обеспечить одновременный учет матричных и спектральных влияний.



**Рис.2.** Ранги градуировок при определении в кварце и кристаллическом кремнии [25]: а) железа; б) бора. В скобках приведены аналитические линии, участвующие в градуировках: 1В и 2В – В 249,772 и В 249,677 нм; 1Fe – Fe 299,44 нм; Si – Si 302,0005 нм; 2Fe – линия Fe 246,887 нм является аналогом по типу электронного перехода и спектральной яркости линии Fe 249,653 нм, которая накладывается на линию В 249,677 нм

### Заключение

Применение анализатора МАЭС обеспечило автоматизацию записи дуговых атомно-эмиссионных спектров. Для их компьютерной обработки на основе теории информации обоснована и сконструирована модель аналитического параметра спектральной линии. Структурные элементы модели описывают статистические свойства сигнала, учитывают влияние аппаратных особенностей спектрального прибора (спектральные наложения) и общего химического состава изучаемых образцов (неспектральные помехи). Для выбора наилучшего АП из любого числа заданных или возможных вариантов разработан хемометрический способ, основанный на использовании обобщенного рангового критерия при решении многокритериальной оптимизационной задачи.

Методы многомерного статистического анализа данных, адаптированные к обработке спек-

тров в методиках АЭА, реализованы в программном пакете SABPI. Они позволяют использовать преимущества многомерной градуировки для учета спектральных и матричных эффектов на основе моделирования структуры таблицы спектральных данных. Для выбора наиболее адекватной  $n$ -мерной градуировочной модели используется размах относительной систематической погрешности результатов для всего градуируемого интервала содержаний аналита. Нелинейные многомерные градуировки оказываются наиболее эффективными для описания процессов прямого дугового атомно-эмиссионного анализа твердых образцов.

Выполненные исследования являются основой для разработки компьютерного аналога способа визуальной интерпретации спектров и автоматизированной методики прямого многоэлементного атомно-эмиссионного анализа геологических образцов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Калинин С.К. Спектральные линии для анализа минерального сырья / С.К. Калинин, В.Л.Марзуванов, Э.Е.Файн. Алма-Ата: АН КазССР, 1957. 35 с.
2. Терек Т. Эмиссионный спектральный анализ: В 2 т. / Т.Терек, Й.Мика, Э.Гегуш. М.: Мир, 1982. Т.1, 2. 277 с., 464 с.
3. Арнаутов Н.В. Приближенный количественный анализ природных объектов / Н.В.Арнаутов, Н.М.Глухова, Н.А.Яковлева. Новосибирск: Наука, 1979. 103 с.
4. Райхбаум Я.Д. Физические основы спектрального анализа. М.: Наука, 1980. 158 с.
5. Васильева И.Е. Программа "Предел обнаружения"

- / И.Е.Васильева, А.М.Кузнецов, М.П. Кузнецов // Журн. аналит. химии. 1993. Т.48, № 5. С.921-922.
6. Шараф М.А. Хемометрика / М.А.Шараф, Д.Л.Илмен, Б.Р. Ковальски. Л.: Химия, 1989. 272 с.
7. Эренберг А. Анализ и интерпретация статистических данных. М.: Финансы и статистика, 1981. 406 с.
8. Айвазян С.А. Прикладная статистика. Основы моделирования и первичная обработка данных / С.А.Айвазян, И.С.Енюков, Л.Д.Мешалкин. М.: Финансы и статистика, 1983. 471 с.
9. Айвазян С.А. Прикладная статистика. Исследование зависимостей / С.А.Айвазян, И.С.Енюков, Л.Д.Мешалкин. М.: Финансы и статистика, 1985. 487 с.
10. Айвазян С.А. Прикладная статистика. Классификация и снижение размерности / С.А.Айвазян, И.С.Енюков, Л.Д. Мешалкин. М.: Финансы и статистика, 1989. 607 с.
11. Сошникова Л.А. Многомерный статистический анализ в экономике / Л.А.Сошникова, В.Н.Тамашевич, Г.Уебе, М. Шефер. М.: ЮНИТИ, 1999. 598 с.
12. Esbensen K.H. Multivariate data analysis – in practice / K.H. Esbensen – Camo ASA, 2001. 598 p.
13. Горбань А.Н. Нейронные сети на персональном компьютере / А.Н.Горбань, Д.А.Россиев. Новосибирск: Наука. Сибирская издательская фирма РАН, 1996. 276 с.
14. Васильева И.Е. Дуговой атомно-эмиссионный анализ (АЭА) твердых образцов как задача искусственного интеллекта // Аналитика и контроль. 2002. Т.6, № 5. С.512-526.
15. Васильева И.Е. Оптимизационные задачи при выборе методических условий анализа вещества / И.Е.Васильева, Е.В.Шабанова, И.Л.Васильев // Заводская лаборатория. 2001. Т.67, №5. С.60-66.
16. Емельянова И.В. Алгоритмическое и программное обеспечение задач приближенно-количественного атомно-эмиссионного анализа: Дис. ... канд. техн. наук / КазВирГ. Алма-Ата, 1990. 208 с.
17. Гаранин В.Г. Аналитические возможности многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС): Дис. ... канд. хим. наук / ИНХ. Новосибирск, 2000. 120 с.
18. Шабанова Е.В. Моделирование процессов обработки аналитического сигнала в атомно-эмиссионном анализе твердых образцов: Дис. ... канд. техн. наук / Институт геохимии СО РАН. Иркутск, 2002. 124 с.
19. Васильева И.Е. Градуировка методик атомно-эмиссионного анализа с компьютерной обработкой спектров / И.Е.Васильева, А.М.Кузнецов, И.Л.Васильев, Е.В. Шабанова // Журн. аналит. химии. 1997. Т.52, №12. С.1238-1248.
20. Смирнова Е.В. Оценка спектральных помех при атомно-эмиссионном определении редкоземельных элементов цериевой группы в геологических объектах с использованием дугового двухструйного плазматрона / Е.В.Смирнова, И.Е.Васильева, А.М. Кузнецов // Журн. аналит. химии. 1997. Т.52, №8. С.876-883.
21. СТП ИГХ – 015 – 01. Мультикремний, кремний кристаллический, диоксид кремния, кварц и трихлорсилан. Методика выполнения измерений массовых долей примесей атомно-эмиссионным методом. Иркутск: ИГХ СО РАН, 2001 (Св-во № 05-2002).
22. Развозжаева Э.А. Платина в углеродистом веществе руд Сухого Лога / Э.А.Развозжаева, А.М.Спирidonov, В.Д.Цыханский и др. // Геология и геофизика. 2002. Т.43, №3. С.286-296.
23. Shalaev A. Introducing alkali impurities into BaFBr:Eu<sup>2+</sup> crystals and their effect on photo-stimulated luminescence / A.Shalaev, E.A.Radzhabov, E.Shabanova // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 2002. A 46. P.471-473.
24. Faber K. Propagation of measurement errors for the validation of predictions obtained by principal component regression and partial least squares / K.Faber, B.R.Kovalski // J. Chemometrics. 1997. V.11, № 3. P.181-238.
25. Васильева И.Е. Комплекс методов определения примесей в мультикремнии и продуктах его производства / И.Е.Васильева, Е.В.Шабанова, Ю.В.Сокольникова и др. // Аналитика и контроль. 2001. Т.5, №1. С.24-34.
26. Okhonin S. Neural Network Application for Microelectronics / S.Okhonin, V.Okhonin, A.Sadeghi et al. // Book of Abstr. V Workshop "Neuroinformatics and their Applications". Krasnoyarsk, 1997. P.137.
27. Вошинин А.П. О неразличимости решений и оптимальном планировании эксперимента при анализе приращений в регрессионных задачах // Завод. лаб. 1981. Т.47, №7. С.50-55.

\* \* \* \* \*

## APPLICATION OF MAES FOR AUTOMATISATION OF ARC ATOMIC EMISSION ANALYSIS

I.E.Vasilyeva, E.V.Shabanova, I.L.Vasiliev

*Integration of the multichannel photoelectric recording of spectra, MAES, and the methods of multivariate analysis applied in software SABPI permits utilization of their advantages to take into account the spectral and matrix effects in processing spectra in techniques of atomic-emission analysis with direct arc for the samples varying composition*